

0-781420

На правах рукописи



Боев Владислав Владимирович

**ВЫСОКОРЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ
СШИВАЮЩИЕ И СИЛИЛИРУЮЩИЕ РЕАГЕНТЫ
ДЛЯ ОЛИГООРГАНОСИЛОКСАНОЛОВ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва - 2010

Работа выполнена в Государственном научном центре Российской Федерации
«Государственном научно-исследовательском институте химии и технологии
элементоорганических соединений» (ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС»).

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор

Копылов Виктор Михайлович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Измайлов Борис Александрович

кандидат химических наук

Минасян Рубен Мкртичович

Ведущая организация:

Московская государственная

академия тонкой химической

технологии им. М.В.Ломоносова

Защита состоится «25» МАРТА 2010 г. в 11 часов на заседании
диссертационного совета Д 217.033.01 при ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС» по адресу:
111123, Москва, шоссе Энтузиастов, 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Автореферат разослан «17» ФЕВРАЛЯ 2010 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

кандидат химических наук

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000590912

Сахаровская Г. Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Кремнийорганические компаунды и герметики на основе жидких силоксановых каучуков находят все большее практическое применение в различных областях науки, техники и бытовой химии. В настоящее время для их вулканизации по реакции поликонденсации используются органоалкоксисиланы, которые, как правило, получают этерификацией органохлорсиланов. В связи с этим исследование альтернативных сшивающих реагентов и бесхлорных методов их синтеза является весьма актуальной задачей. Использование новых высокореакционноспособных соединений позволит регулировать процесс поликонденсации, а также снизить или исключить применение металлоорганических катализаторов при получении компаундов поликонденсационного типа. Использование силилирующих агентов упростит методы синтеза олигосилоксанов с заданной молекулярной массой и концевыми функциональными группами, которые могут применяться в качестве компонентов в резиновых композициях.

Цель работы. Разработка бесхлорных методов синтеза высокореакционноспособных органоалкоксисиланов по реакции перэтерификации и изучение их реакционной способности в качестве сшивающих реагентов для олигоорганосилоксанолов. Поиск новых силилирующих агентов для синтеза жидких силоксановых каучуков с заданной молекулярной массой и концевыми функциональными группами.

Научная новизна. Исследование реакций перэтерификации и диспропорционирования, протекающих при взаимодействии органоалкоксисиланов с моноэфирами этиленгликоля и аминспиртами, позволило определить основные их закономерности и показать перспективность для получения высокоэффективных сшивающих реагентов.

Показано, что перэтерификация моноэфирами этиленгликоля протекает только в присутствии катализатора, а аминспиртами – в отсутствие катализатора.

Установлено, что перэтерификация моноэфирами этиленгликоля позволяет получить индивидуальные продукты с любой степенью замещения алкоксигрупп на алкилцеллозольные, в то время как с аминокспиртами протекают реакции диспропорционирования с образованием смеси продуктов.

Впервые обнаружено, что в смесях (2-аминоэтоксисиланов с дейтерохлороформом имеет место обмен протона аминогруппы на дейтерий с образованием хлороформа, а в смесях (2-алкиламиноэтоксисиланов с дейтерохлороформом такой обмен не происходит.

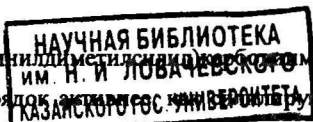
На примере модельной реакции органо-трис-(2-алкиламиноэтоксисиланов с триметилсиланолом впервые показано, что гетерофункциональная конденсация протекает без катализатора и реакционная способность алкиламиноалкоксигрупп уменьшается на порядок и более по мере замещения их на триметилсилоксигруппы. Полученные данные дают основание предположить, что при вулканизации каучуков сначала происходит быстрое взаимодействие органо-трис-(2-алкиламиноэтоксисиланов с концевыми силанольными группами каучука с образованием олигосилоксанов, содержащих 2-алкиламиноэтоксигруппы. Образование сетчатой структуры происходит за счет реакции полученных олигосилоксанов с силоксанолами и водой.

Показано, что структурирующие системы на основе (алкилцеллозольноксисиланов позволяют более чем на порядок снизить содержание оловоорганического катализатора и тем самым снизить токсичность компаунда.

Впервые предложено использовать аминоалкоксисиланы в качестве бескатализаторных структурирующих агентов для жидких силоксановых каучуков.

Впервые предложено использовать кремнийорганические карбодиимиды в качестве силилирующих агентов гидроксилсодержащих силоксановых олигомеров.

Обнаружено, что бис(винилдиметилсилил)карбодиимид и бис(триметилсилил)карбодиимид на порядок активнее структурирующие агенты, по сравнению с гексаорганодисилазанами.



Практическое значение работы.

Разработан метод получения высокореакционноспособных органоалкоксисиланов по реакции перэтерификации органоэтокси- и органоэтоксисиланов. На базе ООО «ПЕНТА-91» выпущена опытная партия тетра(2-этоксизтоксисилана в количестве 300 кг. На основе тетра(2-этоксизтоксисилана получены:

- катализатор ускоренного действия и со значительно сниженным содержанием оловоорганического соединения № 18П(У) (ТУ 2436-015-40245042-01 изм. 1-3), который применяется для комплектации стоматологических материалов;
- праймер «Подслоя П-16» (ТУ 0258-168-40245042-2006), используемый при изготовлении высоковольтных изоляторов на основе силиконовых резин;
- катализатор САП, который заменил в рецептуре клея-герметика кислого типа Эластосил 137-352 сшивающий агент – метилтриацетоксисилан. Получены положительные испытания клея-герметика нейтрального типа Эластосил 137-352 марки А-3 заводом ОАО «ЗАВОД АВТОСВЕТ», который использовался для склеивания блок-фар автомобилей серии ВАЗ.

Апробация работы. Основные положения и результаты были представлены на Международной конференции по химической технологии ХТ'07 (Москва, 17-23 июня 2007г.), X Международной конференции по химии и физико-химии олигомеров «ОЛИГОМЕРЫ – 2009» (Волгоград, 7-11 сентября 2009 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 печатные работы, в том числе 2 статьи, 2 тезисов докладов на конференциях.

Структура и объем работ. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка использованной литературы, содержащего 135 наименований. Работа изложена на 127 страницах, содержит 21 рисунок, 18 таблиц и 3 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Синтез высокореакционноспособных органоалкоксисиланов методом перэтерификации и диспропорционирования

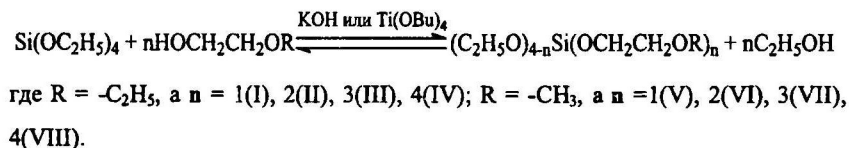
Исследовано 2 типа алкоксисиланов с высокой реакционной способностью по связи Si-O, которые могут быть получены на основе доступных промышленных органоалкоксисиланов:

а) производные метилцеллозольва и этилцеллозольва

б) производные этаноламинов

1.1. Синтез производных метил- и этилцеллозольва

Для синтеза производных метил- и этилцеллозольва – $(\text{EtO})_{4-n}\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_n$ и $(\text{EtO})_{4-n}\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_n$ – была выбрана реакция перэтерификации тетраэтоксисилана метил- и этилцеллозольвом при соответствующих мольных соотношениях реагентов:



Использование в качестве катализатора $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ значительно упрощает технологический процесс, т.к. исключаются стадии нейтрализации катализатора и фильтрации, а также в дальнейшем не происходит побочных процессов деполимеризации каучука в компаундах.

Выделенные соединения были исследованы методом газожидкостной хроматографии и методом ЯМР ^1H и ^{29}Si .

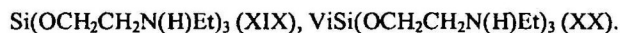
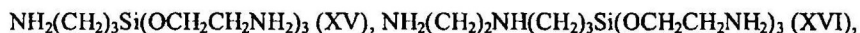
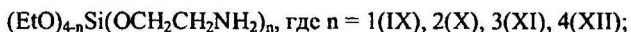
В работе показано, что зависимость показателя преломления полученных соединений от степени перэтерификации имеет линейный характер, что дает возможность определять степень завершенности перэтерификации в продуктах реакции, не используя методы хроматографии или ЯМР.

Полученные соединения далее были опробованы как сшивающие агенты (п. 2.2.).

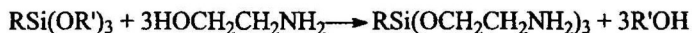
На основании полученных результатов разработана технология получения тетра(2-этоксизетокси)силана и на производственной базе ООО «ПЕНТА-91» выпущена опытная партия продукта в количестве 300 кг.

1.2. Синтез производных этаноламинов.

Перезэтерификацией органоалкоксисиланов 2-алкиламиноэтанолами при различных мольных соотношениях реагентов получены следующие соединения:



Реакция перезэтерификации описывается следующими уравнениями:



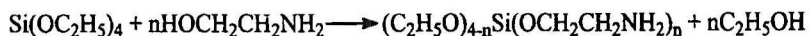
где R, R' = Me; R = Vi, R' = Me; R = NH₂(CH₂)₃-, R' = Et;

R = NH₂(CH₂)₂NH(CH₂)₃-, R' = Me.



Процессы вели в отсутствие катализатора, так как аминоспирты сами катализировали данные реакции.

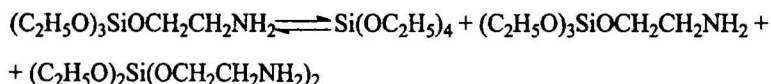
При частичной перезэтерификации тетраэтоксисилана моноэтаноламином (мольное соотношение тетраэтоксисилан : этаноламин = 1:1) после выделения продукта реакции вакуумной разгонкой вместо соединения IX мы получили набор продуктов с различной степенью замещения:



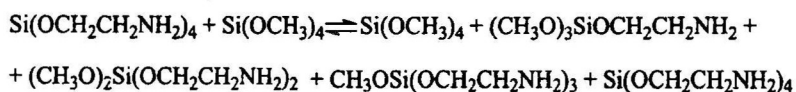
где n = 1, 2, 3.

В спектре ЯМР ¹H получившегося продукта перезэтерификации соотношение интегральных интенсивностей сигналов протонов соответствует соеди-

нению IX, а в спектре ЯМР ^{29}Si присутствует три сигнала атома кремния, что указывает на присутствие трех продуктов. Так как при вакуумной перегонке отбиралась фракция с $t_{\text{д}}^{\circ}\text{C}$, соответствующей литературным данным для (2-аминоэтоксигрупп)триэтоксисилана, было сделано предположение, что соединение IX подвергается диспропорционированию, при этом в качестве катализатора выступает собственная аминогруппа и образуется смесь продуктов с различной степенью замещения этоксигрупп на 2-аминоэтоксигруппы. Три сигнала в спектре ЯМР ^{29}Si соответствуют тетраэтоксисилану и продуктам моно- и дизамещения:



Чтобы подтвердить возможность реакции диспропорционирования в таких реакционных системах, было исследовано поведение смеси тетраметоксисилан (ТМОС) – тетракис(2-аминоэтоксигрупп)силан методом ЯМР ^{29}Si . Выбор тетраметоксисилана в качестве второго компонента для реакции диспропорционирования обусловлен тем, что химические сдвиги ядер кремния тетраэтоксисилана и тетракис(2-аминоэтоксигрупп)силана находятся в очень узком интервале от – 82.2 до –82.8 м.д., а сдвиг ядра кремния ТМОС находится в области δ –79.1 м.д., что позволяет идентифицировать продукты диспропорционирования с большим основанием. Реакцию диспропорционирования между ТМОС и соединением XII можно представить следующим образом:



На рис.1 представлены кривые изменения концентраций исходных соединений и продуктов диспропорционирования, полученные методом ЯМР ^{29}Si .

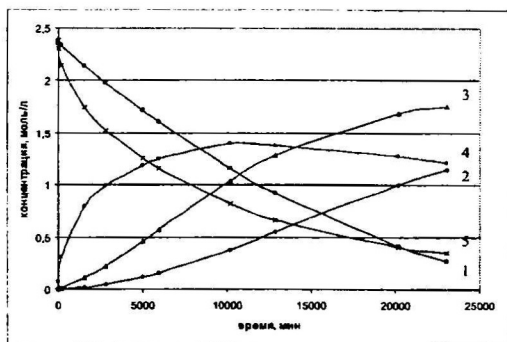


Рис.1. Изменение концентрации тетраметоксисилана (1) и соединений $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ (2), $(\text{CH}_3\text{O})\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ (3), $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$ (4), $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_4$ (5) во времени при диспропорционировании между тетраметоксисиланом и $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_4$ ($t = 20^\circ\text{C}$).

Из рис.1 видно, что в реакционной системе ТМОС - соединение XII действительно имеет место реакция диспропорционирования, которая протекает при комнатной температуре. При температуре 60°C эта реакция доходит до равновесного состояния за 12 часов (рис.2), при этом соотношение соединений близко к нормальному статистическому распределению – ТМОС : $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$: $(\text{MeO})_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$: $(\text{MeO})\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$: $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_4 = 1 : 3.8 : 6.9 : 4.9 : 1.3$ (статистическое распределение $1 : 4 : 6 : 4 : 1$).

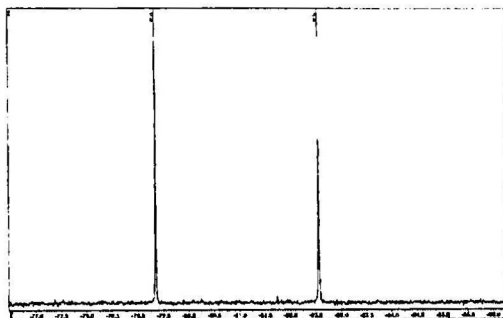


Рис.2а. Спектр ЯМР ^{29}Si исходной реакционной смеси тетраметоксисилан – $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_4$ при мольном соотношении 1:1.

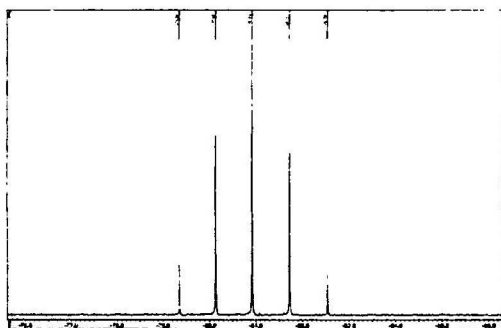


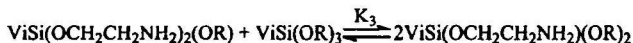
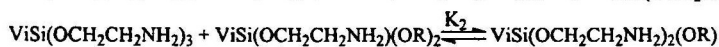
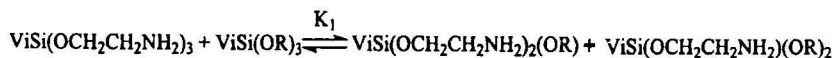
Рис.26. Спектр ЯМР ^{29}Si реакционной смеси тетраметоксисилан - $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_4$ при мольном соотношении 1:1 после выдержки в течение 12 ч при 60°C .

Методом спектроскопии ЯМР ^{29}Si было исследовано диспропорционирование между различными органоалкоксисиланами для изучения влияния заместителя у атома кремния на скорость реакции и состав продуктов. Для исследования были выбраны несколько систем:

- 1). $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3 : \text{ViSi}(\text{OR})_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{N}=\text{CMeEt}$).
- 2). $\text{ViSi}(\text{ON}=\text{C}(\text{Me})\text{Et})_3 : \text{Alk}_N\text{Si}(\text{OR})_3$ ($\text{Alk}_N = \text{NH}_2(\text{CH}_2)_3-$, $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$; $\text{Alk}_N = \text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$, $\text{R} = \text{Me}$).
- 3). $\text{RSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{R}')_3 : \text{Si}(\text{OMe})_4$ ($\text{R} = \text{Vi}, \text{Me}, \text{R}' = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}$; $\text{R} = \text{NH}_2(\text{CH}_2)_3-$, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$, $\text{R}' = \text{H}$).

Во всех случаях диспропорционирование доходит до равновесия при 60°C за 4-12 часов.

При диспропорционировании винил-трис-(2-аминоэтокси)силана с другими винилалкоксисиланами возможно протекание только трех обратимых реакций, каждая из которых характеризуется своей константой равновесия K_i :



где $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{EtMeC}=\text{N}-$

С помощью спектроскопии ЯМР ^{29}Si определено соотношение продуктов реакции диспропорционирования в равновесном состоянии. Так, для $\text{ViSi}(\text{OMe})_3$ и $\text{ViSi}(\text{OEt})_3$ при диспропорционировании с $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ характерно распределение продуктов реакции близкое к статистическому. При диспропорционировании $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ с $\text{ViSi}(\text{ON}=\text{CMeEt})_3$ наблюдается существенное отклонение экспериментального распределения от статистического в сторону силанов со смешанными алкоксигруппами (рис.3), а константа равновесия на порядок больше, чем в первых двух случаях.

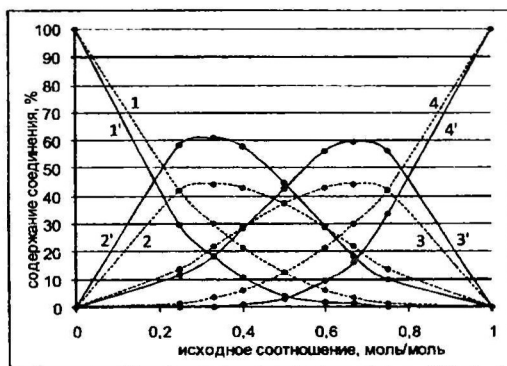
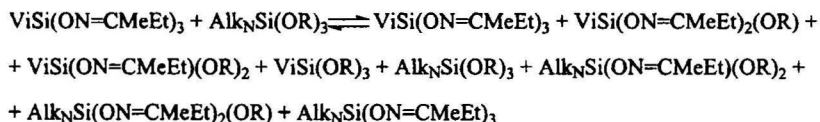


Рис. 3. Кривые распределения продуктов диспропорционирования $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ с винил-трис-(метилэтилкетоксимо)силаном в состоянии равновесия. Кривые 1-4 – нормальное статистическое распределение, кривые 1' - 4' - экспериментальные данные (1, 1' - $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$, 2, 2' - $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2(\text{ON}=\text{CMeEt})$, 3, 3' - $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)(\text{ON}=\text{CMeEt})_2$, 4, 4' - $\text{ViSi}(\text{ON}=\text{CMeEt})_3$).

Сравнение реакционной способности винилалкоксисиланов при диспропорционировании с $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$, полученное с помощью спектроскопии ЯМР ^{29}Si , показало, что наиболее быстро реагирует винил-трис-(метилэтилкетоксимо)силан, а разница в скоростях расходования $\text{ViSi}(\text{OMe})_3$ и $\text{ViSi}(\text{OEt})_3$ определяется, по-видимому, размером алкоксигрупп (соотношение начальных скоростей расходования $W_{\text{ViSi}(\text{ON}=\text{CMeEt})_3} : W_{\text{ViSi}(\text{OMe})_3} : W_{\text{ViSi}(\text{OEt})_3} \approx 85 : 18 :$

1; соотношение скоростей расходования $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ в данных реакциях соответственно 3.1 : 1.3 : 1).

Диспропорционирование между винил-трис-(метилэтилкетоксимо)силаном и карбофункциональными аминоксисиланами протекает в отсутствие катализатора по схеме:



где $\text{Alk}_N = \text{NH}_2(\text{CH}_2)_3-$, $\text{R} = \text{Et}, \text{Me}$; $\text{Alk}_N = \text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$, $\text{R} = \text{Me}$.

Распределение продуктов диспропорционирования во всех случаях отличается от нормального статистического.

Начальные скорости расходования исходных реагентов при начальном соотношении 1:1 приведены в табл. 1. Данные получены с помощью спектроскопии ЯМР ^{29}Si .

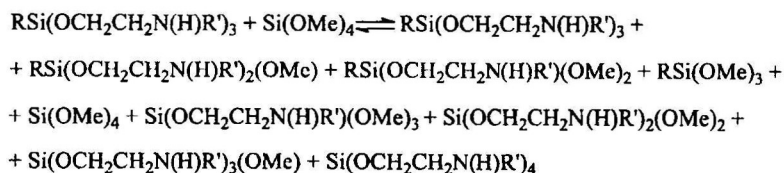
Таблица 1.

Начальные скорости расходования исходных реагентов при начальном соотношении 1:1 при 30°C.

Исходные реагенты	Начальная скорость расходования, $w \times 10^{-3}$, моль/л·с
1. $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	4.85
2. $\text{ViSi}(\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)_3$	69
1. $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	3.25
2. $\text{ViSi}(\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)_3$	5.6

Из табл. 1 видно, что диспропорционирование винил-трис-(метилэтилкетоксимо)силана с 3-аминопропилтриметоксисиланом проходит быстрее, чем с 3-N-(2-аминоэтил)аминопропилтриметоксисиланом, несмотря на присутствие двух аминогрупп в диамине, что обусловлено, по-видимому, стерическими затруднениями.

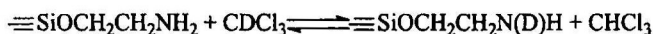
Диспропорционирование тетраметоксисилана с силанами общей формулы $\text{RSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{R}')_3$, где $\text{R} = \text{Vi}, \text{Me}$, $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}$; $\text{R} = \text{NH}_2(\text{CH}_2)_3-$, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$, $\text{R}' = \text{H}$ можно представить следующим образом:



Сравнение реакционной способности органо-трис-(2-аминоэтоксисиланов при диспропорционировании с тетраметоксисиланом, полученное с помощью спектроскопии ЯМР ^{29}Si , показало, что соотношение начальных скоростей расходования $W_{\text{VSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)} : W_{\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)} : W_{\text{VSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Me})} :$
 $W_{\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)} : W_{\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)} : W_{\text{VSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Et})} : W_{\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Me})}$
 $: W_{\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Et})} \approx 21.0 : 17.1 : 5.9 : 3.0 : 2.3 : 1.6 : 1.1 : 1$; скорости расходования ТМОС в данных реакциях соответственно: $22.5 : 16.3 : 3.3 : 1.4 : 1.7 : 2.3 : 1 : 10.2$. Во всех случаях в реакции диспропорционирования быстрее расходуется аминоксодержащий силан.

Во всех системах были рассчитаны константы равновесия и определен ряд активности полученных алкоксисиланов, из которого видно, что их реакционная способность увеличивается при переходе от метилсиланов к винилсиланам, а также при уменьшении алкильного заместителя у атома азота.

Также было обнаружено, что 2-аминоэтоксисиланы, в отличие от их аналогов с вторичной аминогруппой, вступают в реакцию обмена протона группы $-\text{NH}_2$ на дейтерий дейтерохлороформа:



В спектрах ЯМР ^1H появляется хлороформ (δ 7.27 м.д.) и снижается интегральная интенсивность сигнала протонов аминогруппы, (δ 0.97 м.д.) при этом суммарная интегральная интенсивность этих сигналов остается постоянной.

2.1. Изучение реакционной способности органо(алкиламиноэтоксид)силанов при взаимодействии с триметилсиланолом

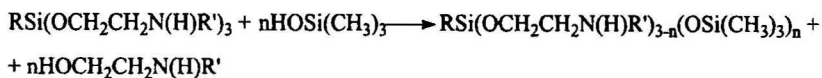
Взаимодействие органо(алкиламиноэтоксид)силанов с гидроксилсодержащими соединениями (спиртами, силанолатами, силосанолатами) открывает возможность для синтеза новых соединений, а также моделирует ряд процессов, происходящих при использовании органо(алкиламиноэтоксид)силанов в качестве сшивающих реагентов в реакциях с органосилосанолатами.

В настоящей части работы исследовалась реакционная способность органо(алкиламиноэтоксид)силанов – $\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ (XIII), $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ (XIV), $\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Me})_3$ (XVII), $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Me})_3$ (XVIII), $\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Et})_3$ (XIX), $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Et})_3$ (XX) – при взаимодействии с триметилсиланолом (ТМС). Триметилсиланол был выбран в качестве модельного соединения потому, что он является монофункциональным соединением и имеет достаточно низкую температуру кипения, что удобно для исследования реакции силанолов с органо(алкиламиноэтоксид)силанатами методом ГЖХ.

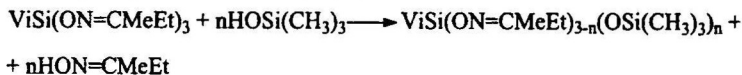
Реакционную способность органо(алкиламиноэтоксид)силанов при взаимодействии с триметилсиланолом сравнивали с винил-трис-(метилэтилкетоксид)силаном, который является стандартным сшивающим агентом при производстве однокомпонентных герметиков.

Реакции проводили при различных мольных соотношениях органо(алкиламиноэтоксид)силан : ТМС в отсутствие катализатора при комнатной температуре. Контроль за ходом реакции осуществляли по расходованию ТМС и образованию соответствующего аминспирта методом ГЖХ.

Взаимодействие органо(алкиламиноэтоксид)силанов и винил-трис-(метилэтилкетоксид)силана с ТМС протекает по следующим схемам:



$\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2=\text{CH}; \text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5; n = 1, 2, 3.$



где $n = 1, 2, 3.$

На рис.4 приведены кривые изменения концентрации ТМС в реакционной смеси во времени. В табл. 2 указаны константы скорости реакции в начальный момент времени при взаимодействии ТМС с органо(алкиламиноэтоксисиланами и винилоксиматом при различных соотношениях молярных концентраций исходных реагентов.

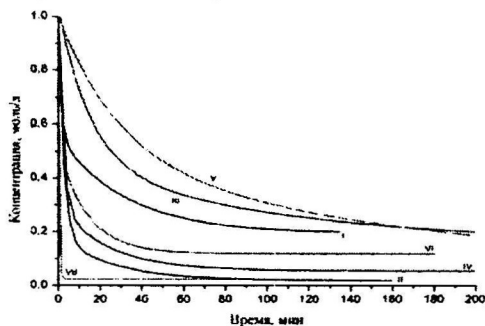


Рис.4. Изменение концентрации триметилсиланола во времени при конденсации с органо(алкиламиноэтоксисиланами и винилоксиматом при эквимольном соотношении. 1 – $\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$, 2 – $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$, 3 – $\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHMe})_3$, 4 – $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHMe})_3$, 5 – $\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHEt})_3$, 6 – $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHEt})_3$, 7 – $\text{ViSi}(\text{ON}=\text{C}(\text{Et})\text{Me})_3$.

Таблица 2.

Константы скорости реакции в начальный момент времени при взаимодействии триметилсиланола с органо(алкиламиноэтоксисиланами и винилоксиматом

Соединение	$k \times 10^{-3}, \text{л/моль} \times \text{мин}$
$\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$	44.4
$\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHMe})_3$	10.3
$\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHEt})_3$	5.6
$\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$	111.2
$\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHMe})_3$	109.1
$\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHEt})_3$	39.1
$\text{ViSi}(\text{ON}=\text{C}(\text{Et})\text{Me})_3$	1101.7

Из рис.4 и табл.2 видно, что за 150 минут быстрее всего триметилсиланол расходуется в реакции с винил-трис-(метилэтилкетоксимо)силаном, что свидетельствует о наибольшей активности последнего, а реакционная способность органо(алкиламиноэтоксид)силанов увеличивается при переходе от метилсиланов к винилсиланам, а также при уменьшении алкильного заместителя у атома азота.

Изучение реакции конденсации винил-трис-(алкиламиноэтоксид)силанов и винилоксимата с ТМС при различных молярных соотношениях реагентов показало, что она имеет ступенчатый характер. Причем, реакционная способность алкиламиноалкоксигрупп уменьшается на порядок и более по мере замещения их на триметилсилоксигруппы вследствие резкого уменьшения реакционной способности оставшихся алкиламиноалкоксигрупп.

Сделанное предположение о ступенчатом характере реакции конденсации органо(алкиламиноэтоксид)силанов и винилоксимата с ТМС подтверждается данными ЯМР – спектроскопии. Так, при конденсации метил-трис-(2-метиламиноэтоксид)силана с триметилсиланолом при эквимольном соотношении реагентов конечная реакционная смесь содержала в основном продукт монозамещения.

Были выделены и охарактеризованы продукты частичного замещения аминоалкоксигрупп на триметилсилоксигруппы.

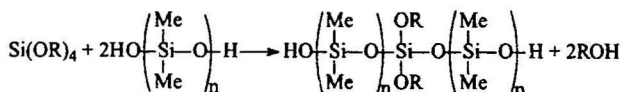
Таблица 3.

Физические характеристики продуктов реакции конденсации органо(алкиламиноэтоксид)силанов и винил-трис-(метилэтилкетоксимо)силана с триметилсиланолом.

Соединение	t_k , °C (мм рт. ст.)	n_D^{25}
$ViSi(OCH_2CH_2N(H)Me)_2(OSiMe_3)$	93 (2.5)	1.4262
$ViSi(OCH_2CH_2N(H)Me)(OSiMe_3)_2$	90 (2.5)	1.4148
$MeSi(OCH_2CH_2N(H)Me)_2(OSiMe_3)$	85 (2.5)	1.4230
$MeSi(OCH_2CH_2N(H)Me)(OSiMe_3)_2$	82 (2.5)	1.4085
$ViSi(OCH_2CH_2N(H)Et)_2(OSiMe_3)$	111 (3)	1.4273
$ViSi(OCH_2CH_2N(H)Et)(OSiMe_3)_2$	85 (3)	1.4123
$MeSi(OCH_2CH_2N(H)Et)_2(OSiMe_3)$	95 (2.5)	1.4201
$MeSi(OCH_2CH_2N(H)Et)(OSiMe_3)_2$	69 (2)	1.4036
$ViSi(ON=C(Me)Et)_2(OSiMe_3)$	138 ÷ 140 (16)	1.4353
$ViSi(ON=C(Me)Et)(OSiMe_3)_2$	77 (2.5)	1.4138

2.2. Изучение реакционной способности органоалкоксисиланов и органо(алкиламиноэтоксисиланов при взаимодействии с силоксанами

Исследована реакционная способность тетракис-(2-аминоэтоксисилана (XII), тетракис-(2-метоксизтоксисилана (VIII), тетракис-(2-этоксизтоксисилана (IV) и тетраэтоксисилана (ТЭОС) при взаимодействии с низкомолекулярным полидиметилсилоксановым каучуком с концевыми гидроксильными группами – α,ω -дигидроксиолигодиметилсилоксаном (СКТН-1) с содержанием гидроксильных групп – 1.4%.

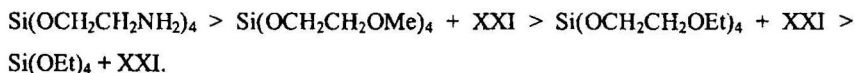


где R = Et, EtOCH₂CH₂-, MeOCH₂CH₂-, NH₂CH₂CH₂-

Реакцию проводили при мольном соотношении СКТН-1 : сшивающий агент – 2:1, обеспечивающим образование сшитого продукта. При взаимодействии соединения XII с СКТН-1 наблюдается быстрое нарастание вязкости от 96 до 11600 мПа·с и более, до образования геля. Это может быть обусловлено высокой реакционной способностью связи Si-O соединения XII и каталитическим действием аминогруппы. При использовании соединений VIII, IV и ТЭОС в течение 4 часов нарастание вязкости не наблюдалось, поэтому в данные системы был введен α,ω -бис(2-аминоэтоксисили)олигодиметилсилоксан – H₂NCH₂CH₂[OSiMe₂]₁₃OCH₂CH₂NH₂) (XXI) в количестве 5.6% мол., который может быть удлинителем цепи и оказывать каталитическое действие за счет 2-аминоэтоксигрупп.

Через 40 мин после начала взаимодействия СКТН-1 с сшивающими системами на основе IV, VIII и ТЭОС значения вязкости увеличились на 52% (226 мПа·с), 460% (2029 мПа·с) и 29% (96 мПа·с) соответственно. При взаимодействии СКТН-1 с системой VIII + XXI в течение 3 часов наблюдается гелеобразование.

Реакционная способность сшивающих систем убывает в ряду:



Использование в качестве катализатора соединения XXI позволяет ускорить процесс взаимодействия тетрафункциональных сшивающих агентов с α,ω -дигидроксиолигодиметилсилоксанами. Смесь продуктов VIII и XXI может быть использована в качестве сшивающей системы. Смеси продуктов IV с XXI и ТЭОС с XXI не могут быть использованы в качестве сшивающих систем, так как не обеспечивают образования сшитых продуктов в течение длительного времени.

Более эффективным катализатором, чем соединение XXI, оказался дибутилдикаприлататолова (ДБДКО). При использовании 0.5% масс. ДБДКО происходит быстрое нарастание вязкости вплоть до образования геля (1 – 3 часа) при взаимодействии СКТН-1 с соединениями IV, VIII и ТЭОС.

Наряду с соединениями IV, VIII была изучена реакционная способность продуктов частичного замещения этоксигрупп тетраэтоксисилана на 2-метоксиэтокси- и 2-этоксиэтоксигруппы: $(\text{EtO})_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ (V), $(\text{EtO})_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2$ (VI), $\text{EtOSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3$ (VII), $(\text{EtO})_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{OEt}$ (I), $(\text{EtO})_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OEt})_2$ (II) и $\text{EtOSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OEt})_3$ (III).

Все дальнейшие исследования по изучению реакционной способности соединений I ÷ VIII и ТЭОС в качестве структурирующих агентов проводили с использованием наполненных композиций, состоящих из СКТН-А с содержанием гидроксильных групп 0.34%, белой сажи БС-50, полидиметилсилоксановой жидкости ПМС-200. Содержание ДБДКО в компаунде варьировалось от 0.02 до 0.58% масс., содержание тетрафункционального агента – 0.002 моля на 10 г компаунда. Мольное соотношение СКТН-А : $\text{Si}(\text{OEt})_n(\text{OR})_{4-n} = 1 : 3$.

По мере замещения этоксигрупп на 2-этоксизтокси- и 2-метоксизтокси- группы активность отверждающей системы значительно возрастает. Так, для достижения времени жизни 50 мин необходимое содержание оловоорганического катализатора в компаунде составляет 0.57% масс. для тетраэтоксисилана, 0.08% масс. для соединения I, 0.05% масс. для V, 0.04% масс. для IV и 0.03% масс. для VIII.

На основе продуктов частичного и полного замещения этоксигрупп тетраэтоксисилана на 2-метоксизтокси- и 2-этоксизтоксигруппы были получены сшивающие системы, позволяющие получать вулканизаты с удовлетворительными физико-механическими свойствами. При этом содержание оловоорганического катализатора можно снизить до 14 раз при использовании (2-этоксизтокси)силанов и до 29 раз при использовании (2-метоксизтокси)силанов, что является очень важным фактором с точки зрения снижения токсичности исходных материалов и изделий из двухкомпонентных компаундов.

На основе $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ была приготовлена сшивающая система для силиконового компаунда марки Пентэласт-711, в которой винил-трис-(2-аминоэтокси)силан заменил стандартный катализатор – АГМ-9. Физико-механические характеристики вулканизатов, полученных с использованием в качестве катализатора винил-трис-(2-аминоэтокси)силана имеют показатель прочности на разрыв почти в полтора раза выше, чем вулканизаты, полученные с использованием АГМ-9, а также превосходят их по относительному удлинению (табл. 4).

Таблица 4.

Физико-механические характеристики вулканизатов.

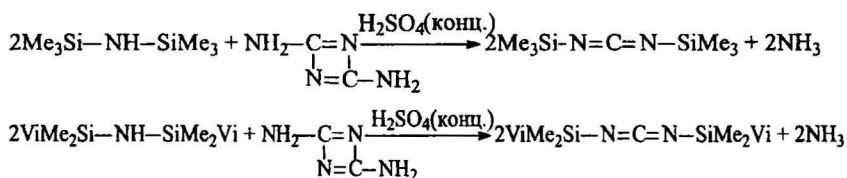
Катализатор	Прочность на разрыв, кг/см ²	Удлинение, %
АГМ-9	24.4	145
$\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$	32.8	155

Были проведены испытания тетра(2-аминоэтокси)силана в качестве сшивающего агента в рецептурах однокомпонентных силиконовых клеев-

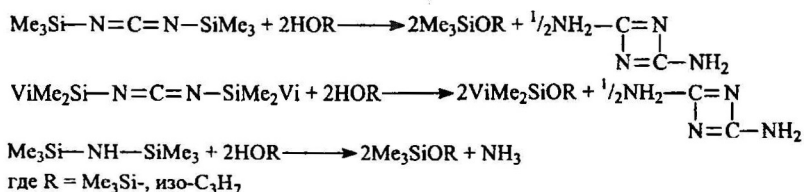
герметиках. Показано, что использование данного соединения значительно повышает скорость вулканизации. Для ряда образцов время образования поверхностной пленки составляло 3-5 мин. Тетра(2-аминоэтоксисилан был использован в рецептуре клея-герметика Пентэласт 1100М вместо тетра(метилэтилкетоксимо)силана. В отличие от тетра(метилэтилкетоксимо)силана, являющегося твердым соединением, тетра(2-аминоэтоксисилан при нормальных условиях является жидкостью и более удобен в применении. Полученные положительные результаты подтверждают возможность такой замены.

3. Синтез бис(триорганосилил)карбодиимидов и изучение их реакционной способности при взаимодействии с гидроксилсодержащими соединениями

Взаимодействием соответствующего органодинсилазана с дициандиамидом в присутствии катализатора - H_2SO_4 (конц.) были синтезированы бис(триметилсилил)карбодиимид (XXII) и бис(винилдиметилсилил)карбодиимид (XXIII):



Реакционную способность полученных бис(триорганосилил)карбодиимидов сравнивали со стандартным силилирующим агентом, гексаметилди-силазаном (ГМДС), при взаимодействии их со спиртами.



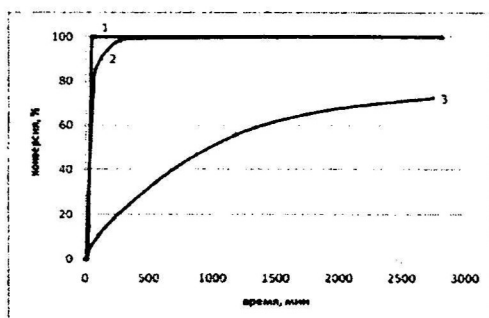


Рис. 5. Зависимость конверсии бис(триорганосилил)карбодимидов и гексаметилдисиlazана от времени протекания реакции при взаимодействии с триметилсилоном в равнoфункциональных соотношениях при комнатной температуре. Кривая 1 – $\text{ViMe}_2\text{Si-N}=\text{C}=\text{N-SiMe}_2\text{Vi}$, 2 – $\text{Me}_3\text{Si-N}=\text{C}=\text{N-SiMe}_3$, 3 – $\text{Me}_3\text{Si-NH-SiMe}_3$.

Так, через 52 мин после начала реакции бис(триорганосилил)карбодимидов и гексаметилдисиlazана с триметилсилоном конверсия соединения ГМДС3 составляла 7%, XXII – 70%, а XXIII – 100% (рис. 5).

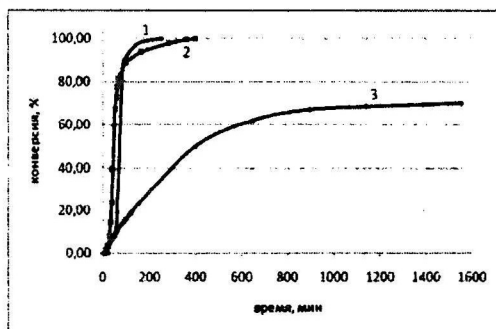
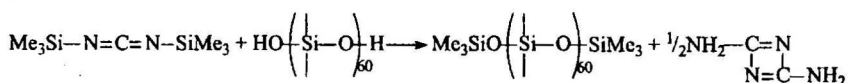


Рис.6 Зависимость конверсии изопропанола от времени протекания реакции при взаимодействии с бис(триорганосилил)карбодимидами и гексаметилдисиlazаном при комнатной температуре. Кривая 1 – с $\text{ViMe}_2\text{Si-N}=\text{C}=\text{N-SiMe}_2\text{Vi}$, 2 – с $\text{Me}_3\text{Si-N}=\text{C}=\text{N-SiMe}_3$, 3 – с $\text{Me}_3\text{Si-NH-SiMe}_3$.

При взаимодействии с изопропиловым спиртом наиболее реакционноспособным оказался также бис(винилдиметилсилил)карбодимид, а наименее – гексаметилдисиlazан. Так, из рис.6 видно, что через 190 мин после начала реакции бис(триорганосилил)карбодимидов и ГМДС3 с изопропиловым спиртом

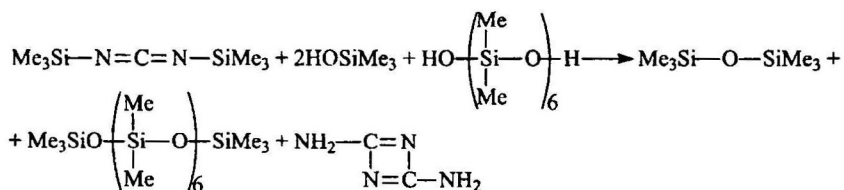
конверсия изопропанола в случае с гексаметилдисилазаном составляет - 21%, с бис(триметилсилил)карбодиимидом - 97%, а с бис(винилдиметилсилил)карбодиимидом - 100%.

Так как бис(триорганосилил)карбодиимиды показали себя в реакции силилирования со спиртами более реакционноспособными, по сравнению с гексаметилдисилазаном, то было решено провести реакцию силилирования α, ω -дигидроксиолигодиметилсилоксана бис(триметилсилил)карбодиимидом по уравнению:



Реакционную смесь выдерживали 4 ч при 100°C. Продукты реакции были исследованы методом ГЖХ и ЯМР ^{29}Si и ^1H . Конечными продуктами реакции были α, ω -бис(триметилсилокси)олигодиметилсилоксан и дициандиамид.

Была проведена конкурирующая реакция бис(триметилсилил)карбодиимида (взят в недостатке) с α, ω -дигидроксиолигодиметилсилоксаном и триметилсиланолом по следующему уравнению:



Через сутки конверсия бис(триметилсилил)карбодиимида составляла 100%, триметилсиланола - 20%, а олигосилоксана - 80%. Скорость взаимодействия бис(триметилсилил)карбодиимида с триметилсиланолом в 7.2 меньше скорости взаимодействия бис(триметилсилил)карбодиимида с олигосилоксаном.

Таким образом, бис(триорганосилил)карбодинимиды могут быть использованы для получения олигосилоксанов с активными концевыми группами, значительно упростив при этом технологию их синтеза.

В ходе исследования было обнаружено, что при взаимодействии с гидроксилсодержащими соединениями бис(триметилсилил)карбодинимид вступает в реакцию после того, как прореагирует часть гексаметилдисилазана, присутствующего в нем в виде примеси. В связи с этим нами была проведена конкурирующая реакция бис(триметилсилил)карбодинимида и ГМДСз с триметилсиланолом. Реагенты брали в соотношении 1 моль/л : 1 моль/л : 4 моль/л соответственно.

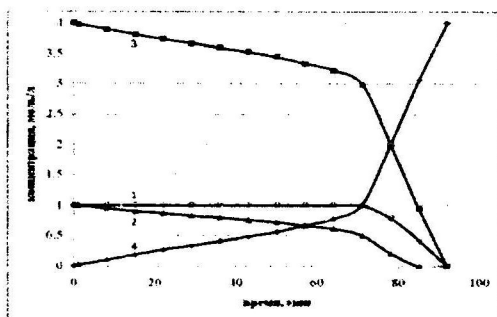


Рис. 7. Зависимость концентрации бис(триметилсилил)карбодинимида, гексаметилдисилазана, гексаметилдисилоксана и триметилсиланолом от времени при взаимодействии бис(триметилсилил)карбодинимида и гексаметилдисилазана с триметилсиланолом при комнатной температуре и мольном соотношении 1 : 1 : 4 соответственно. Кривая 1 — $\text{Me}_3\text{Si-N}=\text{C}=\text{N-SiMe}_3$, 2 — $\text{Me}_3\text{Si-NH-SiMe}_3$, 3 — HOSiMe_3 , 4 — $\text{Me}_3\text{Si-O-SiMe}_3$.

Из рис. 7 видно, что бис(триметилсилил)карбодинимид начинает взаимодействовать с триметилсиланолом только через 70 мин. после того, как конверсия гексаметилдисилазана достигает 50%. И полностью реагирует за 20 мин.

Несмотря на то, что первым в реакцию с триметилсиланолом вступает ГМДСз, скорость расходования карбодинимида почти на порядок выше скорости расходования гексаметилдисилазана. Соотношение констант скоростей расходования карбодинимида и гексаметилдисилазана в конкурирующей реакции 9.6.

а при раздельном взаимодействии гексаметилдисилазана и карбодиимида с триметилсиланолом это соотношение равно 15.4.

По-видимому, ингибирующее действие гексаметилдисилазана обусловлено образованием промежуточного комплекса бис(триметилсилил)карбодиимид – гексаметилдисилазан. При взаимодействии этого комплекса с триметилсиланолом в первую очередь реагирует гексаметилдисилазан, а бис(триметилсилил)карбодиимид вступает в реакцию с триметилсиланолом после расходования большей части гексаметилдисилазана.

Выводы

1. Проведены систематические исследования и выявлены основные закономерности реакций перэтерификации и диспропорционирования, протекающих при взаимодействии органоалкоксисиланов с моноэфирами этиленгликоля и аминоспиртами.
2. Показано, что перэтерификация алкоксисиланов моноэфирами этиленгликоля протекает только в присутствии катализатора, а аминоспиртами – в отсутствие катализатора.
3. Установлено, что перэтерификация алкоксисиланов моноэфирами этиленгликоля позволяет получить индивидуальные продукты с любой степенью замещения алкоксигрупп на алкилцеллозольные, в то время как с аминоспиртами протекают реакции диспропорционирования с образованием смеси продуктов. Скорость диспропорционирования увеличивается с уменьшением размеров заместителей у атома кремния и азота.
4. Впервые обнаружено, что в растворах (2-аминоэтоксисиланов в дейтеро-хлороформе имеет место обмен протона группы $-NH_2$ на дейтерий с образованием хлороформа, а в смесях (2-алкиламиноэтоксисиланов с дейтеро-хлороформом такого обмена не происходит.
5. На примере модельной реакции органо-трис-(2-алкиламиноэтоксисиланов с триметилсиланолом впервые показано, что гетерофункциональная конденсация протекает без катализатора и реакционная способность алкиламино-

алкоксигрупп уменьшается на порядок и более по мере замещения их на триметилсилоксигруппы.

6. Показано, что структурирующие системы на основе (алкилцеллозольвокси)силанов позволяют более чем на порядок снизить содержание оловоорганического катализатора и тем самым снизить токсичность вулканизатов.
7. Впервые предложено использовать (2-алкиламиноэтоксисиланы в качестве бескатализаторных структурирующих агентов для жидких силоксановых каучуков.
8. Обнаружено, что бис(винилдиметилсилил)карбодиимид и бис(триметилсилил)карбодиимид, как силилирующие агенты, на порядок активнее чем гексаметилдидисилазан и могут быть использованы в качестве эффективных блокираторов концевых функциональных групп олигомерных силоксандиолов.
9. На производственной базе ООО «ПЕНТА-91» выпущена опытная партия тетра(2-этоксизтоксисилана в количестве 300 кг. На основе тетра(2-этоксизтоксисилана получен катализатор ускоренного действия и со значительно сниженным содержанием оловоорганического соединения № 18П(У) (ТУ 2436-015-40245042-01 изм. 1-3), праймер «Подслой П-16» (ТУ 0258-168-40245042-2006), катализатор САП, вошедший в рецептуру клея-герметика нейтрального типа Эластосил 137-352 марки А-3.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Боев В.В., Ковязин В.А., Копылов В.М., Сокольская И.Б. Исследование реакции диспропорционирования между аминоксизтоксисиланами и алкоксисиланами // Международная конференция по химической технологии ХТ'07.– Москва, 2007. – том 3, С.206-207.
2. Ковязин В.А., Боев В.В., Копылов В.М., Сокольская И.Б. Взаимодействие органоалкоксисиланов с этаноламином и диспропорционирование продуктов перэтерификации. // Журнал общей химии. 2008. Т. 78. Вып. 2. С. 236-243.

3. Боев В.В., Копылов В.М., Ковязин В.А., Сокольская И.Б., Астапов Б.А. Изучение реакционной способности тетраалкоксисиланов при взаимодействии с силоксанолами. // Каучук и резина. 2009. №3. С. 29-32.

4. Боев В.В., Копылов В.М., Ковязин В.А., Сокольская И.Б. Изучение реакционной способности тетраалкоксисиланов при взаимодействии с силоксанолами. // X Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров «ОЛИГОМЕРЫ – 2009».– Волгоград, 2009. – С.49.

Подписано в печать: 11.02.2010

Заказ № 3256 Тираж - 100 экз.

Печать трафаретная.

Типография «11-й ФОРМАТ»

ИНН 7726330900

115230, Москва, Варшавское ш., 36

(499) 788-78-56

www.autoreferat.ru

